

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 37 19804 A 1**

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C 09 C 1/40**  
C 09 C 3/06

②1 Aktenzeichen: P 37 19 804.1  
②2 Anmeldetag: 13. 6. 87  
④3 Offenlegungstag: 16. 3. 89

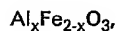
DE 37 19804 A 1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

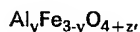
⑥1 Zusatz zu: P 37 18 446.6  
⑦2 Erfinder:  
Ostertag, Werner, Dr., 6718 Grünstadt, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von plättchenförmigen Zweiphasenpigmenten

Ein plättchenförmiges Zweiphasenpigment nach Patent ...  
(Patentanmeldung P 3718446.6) besteht aus einem Kern mit  
Hematitstruktur der Zusammensetzung



worin x einen Wert von 0,02 bis 0,5 hat und einer äußeren  
Schicht mit Spinellstruktur mit der Zusammensetzung

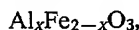


worin y Werte von 0,03 bis 0,75 und z Werte von 0 bis 0,5 hat.  
Die Pigmente werden durch eine hydrothermale Behand-  
lung von plättchenförmigen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmenten (mit x-  
Werten von 0,02 bis 0,5) in Gegenwart von Eisen(II)-Verbin-  
dungen hergestellt.

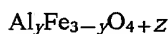
DE 37 19804 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von plättchenförmigen Zweiphasenpigmenten auf der Basis von aluminiumhaltigen Eisenoxiden, die aus einem Kern mit Hematitstruktur der Zusammensetzung



worin  $x$  einen Wert von 0,02 bis 0,5 hat, bestehen und dessen äußere Schicht Spinellstruktur mit der Zusammensetzung



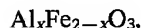
besitzt, worin  $y$  Werte von 0,03 bis 0,75 und  $Z$  Werte von 0 bis 0,5 hat, nach Patent ... (Patentanmeldung 37 18 446.6), dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Suspension von plättchenförmigen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmenten in Gegenwart von Eisen(II)-verbindungen bei Temperaturen oberhalb von 100°C hydrothermal behandelt, anschließend filtriert, wäscht und trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrothermale Behandlung bei Temperaturen von 150 bis 360°C vornimmt.

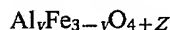
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung bei pH-Werten oberhalb von 7 vornimmt.

## Beschreibung

Gegenstand des Patents ... (Patentanmeldung P 37 18 446.6) ist ein plättchenförmiges Zweiphasenpigment auf der Basis von aluminiumhaltigen Eisenoxiden, das aus einem Kern mit Hematitstruktur der Zusammensetzung



worin  $x$  einen Wert von 0,02 bis 0,5 hat, besteht und dessen äußere Schicht Spinellstruktur mit der Zusammensetzung



besitzt, worin  $y$  Werte von 0,03 bis 0,75 und  $Z$  Werte von 0 bis 0,5 hat. Diese Pigmente werden dadurch hergestellt, daß man eine wäßrige Suspension von plättchenförmigen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmenten in Gegenwart eines in Wasser löslichen Reduktionsmittels bei Temperaturen oberhalb von 100°C hydrothermal behandelt, anschließend filtriert, wäscht und trocknet.

Es wurde nun gefunden, daß man diese plättchenförmigen Zweiphasenpigmente auf vorteilhafte Weise auch dadurch herstellen kann, daß man eine wäßrige Suspension von plättchenförmigen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmenten in Gegenwart von Eisen(II)-verbindungen bei Temperaturen oberhalb von 100°C hydrothermal behandelt, anschließend filtriert, wäscht und trocknet.

Im Gegensatz zu der im Hauptpatent beschriebenen Verfahrensweise, bei der die plättchenförmigen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmente in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Hydrazin oder Alkalidithionit behandelt werden, wird hierbei den plättchenförmigen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigmenten kein Sauerstoff entzogen. Vielmehr diffundieren über die Oberfläche der  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Plättchen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in den Pigmentfest-

körper ein und führen in der äußeren Schicht zu einer Umwandlung der Hematitstruktur in eine Spinellstruktur. Gleichzeitig vollzieht sich die stoffliche Veränderung zu  $\text{Al}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4 + \text{Z}$ .

Die Dicke der dunkelgefärbten äußeren Schicht des Zweiphasenpigments nimmt mit steigender Konzentration an angebotenem zweiwertigen Eisen zu. Allerdings ist die Umsetzung nur im alkalischen Bereich quantitativ. Im Säuren verläuft die Reaktion unvollständig, d. h. der größte Teil des angebotenen zweiwertigen Eisens verbleibt in Lösung. Es ist daher zweckmäßig, die Herstellung der Zweiphasenpigmente in alkalischem Bereich vorzunehmen, vorzugsweise bei pH-Werten von 8 bis 13.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zweiphasenpigmente wird im einzelnen so vorgegangen, daß man eine oder mehrere gelöste Eisen(II)-verbindungen, z. B. Eisen(II)-salze, insbesondere Eisen(II)-sulfat, unter Rühren zu dem in wäßriger Lösung suspendierten  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Pigment gibt oder in der Lösung der Eisen(II)-verbindung die plättchenförmigen Pigmente  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  suspendiert, die Suspension gegebenenfalls mit Alkali, neutral oder basisch stellt und anschließend einer hydrothermalen Behandlung bei Temperaturen über 100°C, zweckmäßigerweise bei 150 bis 360°C unterzieht. Besonders wirtschaftlich ist eine Verfahrensweise, bei der die wäßrige Eisen(II)-lösung unmittelbar nach der Synthese des plättchenförmigen  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ -Ausgangspigments in die noch heiße alkalische Pigmentsuspension gepumpt wird.

Die folgenden Beispiele erläutern das Verfahren zusätzlich.

## Beispiel 1

A) Herstellung des Ausgangsproduktes (gemäß EP 68 311)

Eine gut gerührte wäßrige Suspension mit 59 g/l  $\text{FeOOH}$  (BET-Oberfläche 42 m<sup>2</sup>/g), 42 g/l NaOH und 32 g/l  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird in einem Rohrreaktor mit einem Durchsatz von 42 kg/h in 30 min auf 303°C erhitzt, bei dieser Temperatur über 10 min belassen und dann abgekühlt, filtriert, gewaschen und bei 110°C getrocknet.

Das Produkt ist glänzend bräunlich rot und zeigt im Rasterelektronenmikroskop plättchenförmige Partikel. Die mittlere maximale Partikelgröße wird mit dem Cilas-Granulometer mit 7,9  $\mu$  bestimmt. Die spezifische Oberfläche (BET) beträgt 8,3 m<sup>2</sup>/g. Die chemische Analyse ergibt 4,5 Gew.-% Al und 62,5 Gew.-% Fe in der Oxidationsstufe III. Hieraus errechnet sich eine Zusammensetzung entsprechend von  $\text{Al}_{0,26}\text{Fe}_{1,74}\text{O}_3$ .

B) 10 g des in Beispiel 1A hergestellten plättchenförmigen Eisenoxides werden mit 70 ml destilliertem Wasser, der Lösung von 3,22 g Eisen(II)-sulfat-hydrat (Eisengehalt 19,8 Gew.-%) in 70 ml H<sub>2</sub>O und 1,85 g 50gew.-%iger NaOH-Lösung verrührt (pH 11,2) und in einem 300 ml fassenden Rührautoklaven in 30 min auf 225°C und in weiteren 30 min auf 320°C erhitzt. Danach wird abgekühlt, filtriert, NaOH-frei gewaschen und getrocknet.

Das Produkt ist glänzend braun. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß es einheitlich plättchenförmig ist. Cilasgranulometrische Bestimmungen ergeben einen mittleren Wert für die mittlere maximale Partikelgröße von 7,85  $\mu$ . Röntgendiagramme weisen die Linien von Hematit und

- Leerseite -

von Magnetit auf. Die naßchemische Analyse ergibt Fe gesamt: 64,3% und  $\text{Fe}^{2+}$ : 4,8 Gew.-%. Das daraus errechnete Verhältnis Hematit : Spinell ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

## Beispiel 2

10 g des in Beispiel 1A hergestellten plättchenförmigen  $\text{Al}_{0,26}\text{Fe}_{1,74}\text{O}_3$ -Pigmentes werden mit 140 ml destilliertem Wasser, in dem 6,44 g  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  (Fe-Gehalt 19,8 Gew.-%) gelöst sind und 3,71 g 50gew.-%ige NaOH innig vermischt (pH 11,5) und in einem 300 ml fassenden Rührautoklaven in 30 min auf 220°C und in weiteren 30 min auf 315°C erhitzt, danach wird abgekühlt, filtriert, mit Wasser alkalifrei gewaschen und bei 110°C getrocknet.

Das Pigment hat einen schwarzbraunen Farbton und glänzt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß das Produkt einheitlich plättchenförmig vorliegt. Cilasgranulometrische Bestimmungen ergeben einen mittleren Wert für die mittlere maximale Partikelgröße von 7,9  $\mu$ .

Röntgendiagramme weisen die Linien von Hematit und von Magnetit auf. Die chemische Analyse ergibt Fe gesamt: 65 Gew.-% und  $\text{Fe}^{2+}$ : 8,8 Gew.-%. Das errechnete Verhältnis Hematit : Spinell ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

## Beispiel 3

10 g des in Beispiel 1A hergestellten plättchenförmigen Pigments werden mit 140 ml destilliertem Wasser, 1,61 g Eisen(II)-sulfat-hydrat (Eisengehalt 19,8 Gew.-%) und 0,93 g 50%iger wäßriger NaOH-Lösung verrührt (pH-Wert der Lösung: 11,2) und in einem 300 ml fassenden Rührautoklaven in 30 min auf 215°C und in weiteren 30 min auf 310°C erhitzt. Danach wird abgekühlt, filtriert, gewaschen und bei 110°C getrocknet.

Das Pigment ist braunrot und glänzt. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß das Produkt einheitlich plättchenförmig ist. Er hat eine mittlere maximale Partikelgröße von 7,9  $\mu$ .

Röntgendiagramme weisen die Linien von Hematit und Magnetit auf. Die chemische Analyse ergibt Fe gesamt: 63,7% und  $\text{Fe}^{2+}$ : 2,1%.

Das errechnete Verhältnis Magnetit : Spinell ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

## Beispiel 4

10 g des in Beispiel 1A hergestellten plättchenförmigen Pigments, 10,7 g Eisen(II)-sulfathydrat (Fe-Gehalt 19,8 Gew.-%), 0,31 g NaOH und 141 g  $\text{H}_2\text{O}$  werden gut durchmischt (pH-Wert der Mischung 11,0) und dann in einem 300 ml Rührautoklaven in 30 min bei 210 und in weiteren 30 min auf 325°C erhitzt. Danach wird abgekühlt, filtriert, gewaschen und bei 110°C getrocknet.

Das Produkt ist glänzend bräunlichrot, etwas dunkler als das Ausgangsprodukt. Die chemische Analyse ergibt Fe gesamt: 63,3% und  $\text{Fe}^{2+}$ : 1,4%.

Tabelle 1

Versuch Nr.	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ Einwaage	Farbe des Produktes	Hematit : Magnetit Verhältnis in Gew.-%
4	1,07	bräunlich- rot	94,5 — 5,3
10	1,61	braunrot	91,7 : 8,3
1	3,22	braun	81 : 19
2	6,44	schwarz- braun	65 : 35